

(2)

CURABLE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2000336261
Publication date: 2000-12-05
Inventor: YORISUE TOMOHIRO; KATAYOSE TERUO
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- **international:** B32B15/08; C08J5/18; C08K5/00; C08K5/49;
C08L71/12; B32B15/08; C08J5/18; C08K5/00;
C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/12; B32B15/08;
C08J5/18; C08K5/00; C08K5/49

- **european:**

Application number: JP20000080813 20000322

Priority number(s): JP20000080813 20000322; JP19990080429 19990324

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000336261

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin compsn. (film) contg. no halogen in the compsn, i.e., enough flame-retardancy is given without halogen, a curable composite material formed with a substrate, its cured product, a laminate and a metal foil laminated with the resin comprising the cured product and a metal foil. **SOLUTION:** This curable resin compsn. (film) comprising a polyphenylene ether resin (A), a crosslinking agent (B), and a phosphorus compd. (C) whose 10% mass reduction temp. is not lower than 300 deg.C but not higher than 500 deg.C, and contg. as essential components 10-98 pts.wt. (A), 90-2 pts.wt. (B), and 10-80 pts.wt. (C) to 100 pts.wt. [(A)+(B)] is manufactured, and a curable composite material, its cured product, and a laminate and a metal foil laminated with the resin comprising the cured product and a metal foil is manufactured using the compsn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336261

(P2000-336261A)

(43)公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 08 L 71/12		C 08 L 71/12	
B 32 B 15/08		B 32 B 15/08	Z
C 08 J 5/18	C E Z	C 08 J 5/18	C E Z
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	
5/49		5/49	

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2000-80813(P2000-80813)

(22)出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(31)優先権主張番号 特願平11-80429

(32)優先日 平成11年3月24日 (1999.3.24)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 頼末 友裕

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 組成物中にハロゲンを含まない、すなわち、ハロゲンフリーで十分な難燃性が付与された硬化性樹脂組成物(フィルム)、それと基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び樹脂付き金属箔を提供する。

【解決手段】 (A)ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B)架橋剤、及び(C)10%質量減少温度が300°C以上500°C以下であるリン化合物を[(A)+(B)]100重量部に対し、(A)10~98重量部、(B)90~2重量部、(C)10~80重量部の割合で必須成分として含む硬化性樹脂組成物(フィルム)を製造し、それを用いて、硬化性複合材料、その硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び樹脂付き金属箔を製造する。

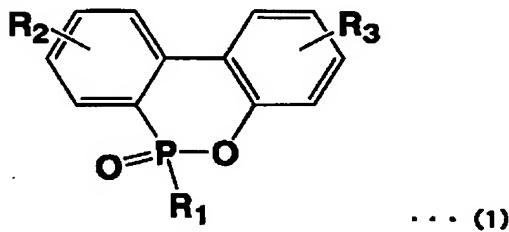
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B) 架橋剤、及び(C) 10%質量減少温度が300°C以上500°C以下であるリン化合物を含有し、
[(A)+(B)] 100重量部に対し(A)が10~98重量部、(B) 架橋剤が90~2重量部、(C) リン化合物が10~80重量部の割合であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 架橋剤が多官能性不飽和結合含有化合物であることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 (C) リン化合物がリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、赤リン、芳香族系二量体型リン酸エステル、ホスファゼン、ホスホン酸エステル、下記式(1)で示される9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体からなる群から選ばれる1種以上のリン化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性樹脂組成物。

【化1】



【請求項4】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂が、i) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、及び/またはi) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸及び/または酸無水物との反応生成物であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 フィルム形状を有する請求項1乃至4記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3又は4記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られた硬化物。

【請求項7】 請求項1、2、3又は4記載の硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を5~90重量%の割合で含有することを特徴とする硬化性複合材料。

【請求項8】 請求項6記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

【請求項9】 請求項7記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【請求項10】 請求項1、2、3又は4記載の硬化性樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形成されたことを特徴とする樹脂付き金属箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲンフリーの難燃性を有する硬化性樹脂組成物、そのフィルムおよびこれを硬化して得られる硬化体に関する。更に本発明は、該硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び樹脂付き金属箔に関する。本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、難燃性を示し、電気産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、フレキシブルプリント基板、ビルドアップ基板等として用いることができる。

【0002】

【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えば、プリント配線基板としては、従来、フェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが最近注目を浴び、銅張り積層板への応用が試みられている。

【0003】例えば、特開昭61-287739号公報には、ポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含む樹脂組成物を硬化させて得られる積層板が、特公平7-37567号公報には不飽和カルボン酸または酸無水物との反応により変性されたポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含む硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得られる積層板が、特開昭64-69628号、同64-69629号、特開平1-113425号、同1-113426号公報には三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含む硬化性樹脂組成物が開示されている。

【0004】また、ポリフェニレンエーテルとエポキシを組み合わせた材料として、例えば特公昭64-3223号公報にはポリフェニレンエーテルとビスフェノールA型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂等の各種エポキシ樹脂およびフェノール類やアミン類等の各種硬化剤を含む硬化性樹脂組成物が、特開平2-135216号公報には不飽和カルボン酸または酸無水物との反応により変性されたポリフェニレンエーテルとポリエポキシ化合物、エポキシ用硬化触媒からなる硬化性樹脂組成物が、特開平2-166115号公報には溶融加工され

たポリフェニレンエーテルとポリエボキシ化合物、エボキシ用硬化触媒からなる硬化性樹脂組成物が開示されている。

【0005】以上の組成物は銅張り積層板を始めとして各種電子材料に用いられるが、その際樹脂の難燃性は製品安全面から欠くことのできない特性である。そしてこれまで樹脂の難燃化の方法として、芳香族臭素化物や臭素化エボキシ等の有機ハロゲン化合物が用いられてきた。しかしながら有機ハロゲン化合物は燃焼時に毒性の強いダイオキシンを発生する可能性があり、昨今その使用が制限されて来ている。そこでそのような状況に対応すべく、ハロゲンフリーで樹脂に難燃性を付与しようとする試みがなされて来ているが、これまでハロゲンフリーで樹脂に十分な難燃性を付与するのは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、組成物中にハロゲンを含まない、すなわち、ハロゲンフリーで十分な難燃性が付与された硬化性樹脂組成物を提供するものである。

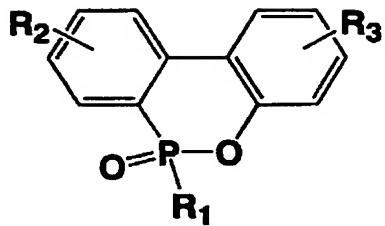
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B)架橋剤、(C)10%質量減少温度が300°C以上500°C以下であるリン化合物を、[(A)+(B)]100重量部に対し(A)が10~98重量部、(B)架橋剤が90~2重量部、(C)リン化合物が10~80重量部の割合で含む硬化性樹脂組成物およびそのフィルムを提供する。ここで、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂が、i)不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、及び/またはii)ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸及び/または酸無水物との反応生成物、から選ばれる1種以上であることは本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。(B)架橋剤が多官能性不飽和結合含有化合物であることは、本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

【0008】また、(C)リン化合物がリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、赤リン、芳香族系二量体型リン酸エステル、ホスファゼン、ホスホン酸エステル、下記式(1)で示される9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体からなる群から選ばれる1種以上のリン化合物であることが、本発明の好ましい態様である。

【0009】

【化2】



... (1)

【0010】第2に、第1の硬化性樹脂組成物(含むそのフィルム)を硬化して得られた硬化物を提供する。第3に、第1の硬化性樹脂組成物(含むそのフィルム)と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を5~90重量%の割合で含有することを特徴とする硬化性複合材料を提供する。第4に、第3の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。第5に、第4の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。第6に、第1の硬化性樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形成されたことを特徴とする樹脂付き金属箔を提供する。

【0011】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明で用いられる(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと多官能フェノール化合物の存在下で重合して得られた多官能ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば、特開昭63-301222号公報や特開平1-297428号公報に開示されているよう、2,6-ジメチルフェノールを置換アニリンや脂肪族第2アミンの存在下で重合して得られる含窒素ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。

【0012】以上述べたポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量については、30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.1~1.0の範囲にあるものが好ましく使用できる。また、本発明でいうポリフェニレンエーテル系樹脂には変性物も含まれ、このような変性物としては、i)不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂(特開昭64-69628号、特開平1-113425号、特開平1-113426号公報参照)、ii)ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸及び/または酸無水物との反応生成物、が挙げられる。

【0013】本発明においては、(B)成分との相溶性を向上させるために、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂として、上記i)及び/またはii)の変性物を使用することが特に好ましい。本発明において、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、(A)成分と(B)成分の合計量、[(A)+(B)]100重量部に対し、

10～98重量部、好ましくは10～70重量部、より好ましくは30～70重量部の範囲で加えるのが望ましい。(A) 成分が10重量部未満の場合は、硬化体の耐衝撃性が低下するという問題を生じ、98重量部を超えた場合は硬化体の耐薬品性が低下するという問題を生じる。

【0014】本発明に用いられる(B)架橋剤の例としては、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、多官能性マレイミド、不飽和ポリエステル、トリアリルイソシアネート、トリアリルシアヌレート、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン、スチレンーブタジエンースチレン等の多官能性不飽和結合含有化合物を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0015】また、(B)架橋剤としてはエポキシ樹脂を用いることもでき、エポキシ樹脂としては、一分子中に2個以上のエポキシ基を含有するものであればよく、公知のものが一種のみもしくは二種以上組み合わせて用いられる。またエポキシ樹脂と先に述べた多官能性不飽和結合含有化合物を併せて用いることもできる。このようなエポキシ樹脂の代表的な例としては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミン類またはシアヌル酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジル型エポキシ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ樹脂等が挙げられる。

【これらの詳細については、例えば新保正樹編、「エポキシ樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1987)を参照のこと】。これらエポキシ樹脂は硬化剤とともに用いることができ、硬化剤としては通常エポキシ樹脂の硬化に使用されている化合物として、例えば、アミン系としてジシアンジアミド、芳香族アミン等が、フェノール硬化系としてフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA、アニリン変性・メラミン変性・グアニジン変性・ポリアミド変性等の窒素変性フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0016】(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B)架橋剤に対して硬化剤とともに硬化促進剤を使用することもでき、硬化促進剤としては、通常エポキシ樹脂に使用される硬化促進剤やラジカル開始剤が挙げられ、前者として、例えばイミダゾール化合物が、後者として、例えば、パーエキシン25Bのような通常の過酸化物が挙げられる。本発明において、(B)架橋剤として好ましく用いられるのは多官能性不飽和結合含有化合物であり、より好ましく用いられるのはトリアリルイソシアヌレート及び/またはトリアリルシアヌレートである。このような多官能性不飽和結合含有化合物を用いることにより、誘電特性の優れた硬化体を得ることができ

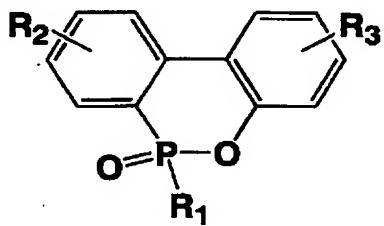
る。また、トリアリルイソシアヌレート及び/またはトリアリルシアヌレートを用いることにより誘電特性並びに耐熱性に優れた硬化体を得ることができる。

【0017】本発明に用いられる(C)成分のリン化合物は、10%質量減少温度が300°C以上500°C以下であるリン原子を含む化合物である。10%質量減少温度は、JIS規格K7120番記載の方法に基づき、リン化合物を窒素気流下で昇温して行ったとき、熱分解もしくは蒸発が起こって質量が初期値より10%減少する温度である。JIS規格K7120番は本来プラスチックに関する規格であるが、リン化合物についても同様に適用することができる。

【0018】本発明において、リン化合物の10%質量減少温度が300°C未満であるとその熱分解温度もしくは蒸発温度が低すぎ、リン化合物の10%質量減少温度が500°Cを超えるとその熱分解温度もしくは蒸発温度が高すぎて、それぞれ難燃作用が十分発現しない。このような10%質量減少温度が300°C以上500°C以下であるリン原子を含む化合物のうちで、好ましく用いられるものはリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、赤リン、芳香族系二量体型リン酸エステル、ホスファゼン、ホスホン酸エステル、下記式(1)で示される9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体からなる群から選ばれる1種以上のリン化合物である。

【0019】

【化3】



... (1)

【0020】(C)成分のうちリン酸メラミンとは、リン酸とメラミンが様々な比で結合した化合物一般を指す。またリン酸が100%メラミンと結合せず、アンモニア、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属と結合している場合も、メラミンと結合している部分が過半数を占める場合はリン酸メラミンと称する。リン酸メラミンとして本発明で用いることができるものとしては、例えば商品名としてP-7202(三和ケミカル社製)、Fyrol MP(登録商標、アクゾノーベル社製)、Antiblaze NH(登録商標、オルブライトアンドウィルソン社製)、melapur MP(登録商標、DSM社製)等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0021】ピロリン酸メラミンは、ピロリン酸(リン

酸の脱水縮合2量体)とメラミンが様々な比で結合した化合物一般を指す。またリン酸の単位構造100%がメラミンと結合せず、アンモニア、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属と結合している場合も、メラミンと結合している部分が過半数を占める場合はピロリン酸メラミンと称する。ピロリン酸メラミンとして本発明で用いることができるものとしては、例えば、商品名としてプラネロンNP(登録商標、三井化学社製)等を挙げることができる。

【0022】ポリリン酸メラミンは、ポリリン酸(リン酸の3量体以上の脱水縮合体)とメラミンが様々な比で結合した化合物一般を指す。ポリリン酸の縮合度や、鎖状や環状といった分子の1次構造については特に限定せず用いることができる。またリン酸の単位構造100%がメラミンと結合せず、一部がアンモニア、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属で置換されていても、メラミンと結合している部分が過半数を占める場合はポリリン酸メラミンと称する。ポリリン酸メラミンとして本発明で用いることができるものとしては、例えば商品名としてMPP-A(三和ケミカル社製)、PMP-100(日産化学社製)、melapur200(登録商標、DSM社製)等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0023】ポリリン酸メラムは、ポリリン酸とメラムが様々な比で結合した化合物一般を指す。ここでもポリリン酸の縮合度や、鎖状や環状といった分子の1次構造については特に限定せず用いることができる。またリン酸の単位構造100%がメラムと結合せず、一部が例えばメラミン、アミド、アンモニア、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属で置換されていても、メラムと結合している部分が過半数を占める場合はポリリン酸メラムと称する。ポリリン酸メラムとして本発明で用いることができるものとしては、例えば商品名としてPMP-200(日産化学社製)等を挙げができる。

【0024】ポリリン酸アンモニウムは、ポリリン酸とアンモニアが様々な比で結合した化合物一般を指す。ポリリン酸アンモニウムについてもポリリン酸の縮合度や、鎖状や環状といった分子の1次構造については特に限定せず用いることができる。またリン酸の単位構造100%がアンモニアと結合せず、一部が例えばメラミン、アミド、エチレンジアミン等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属で置換されていても、アンモニアと結合している部分が過半数を占める場合はポリリン酸アンモニウムと称する。ポリリン酸アンモニウムとして本発明で用いることができるものとしては、例えば商品名でスマセーフP(登録商標、住友化学社製)、スマセーフPM(登録商

標、住友化学社製)、テラージュC60(登録商標、チッソ社製)、FCP-700(鈴裕化学社製)、タイエンS(太平化学産業社製)、ノンネンPR-62(丸菱油化工業社製)、ExolitAP422(登録商標、クラリアント社製)、ExolitAP462(登録商標、クラリアント社製)、Phos-CheckP30(登録商標、ソルーシア社製)等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0025】赤リンは、リン原子が多数重合したものであり、その重合度や、鎖状や環状といった分子の1次構造については特に限定なく用いることができる。赤リンとして本発明で用いることができるものとしては、例えば商品名でノーバレッド120(登録商標、燐化学工業社製)、ノーバエクセル140(登録商標、燐化学工業社製)、ヒシガードCP-A15(登録商標、日本化学工業社製)、ヒシガードTP-10(登録商標、日本化学工業社製)、ヒシガードホワイトCP(登録商標、日本化学工業社製)、ExolitRP602(登録商標、クラリアント社製)等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0026】芳香族系二量体型リン酸エステルはビニル基、アリル基、メタリル基、1-ブテニル基から選ばれる1種以上の置換基、好ましくはアリル基という反応型置換基を有するものと、それら反応型置換基を有しないものに分けることができる。反応型置換基を有するものについて具体的に示すと、例えばレゾルシノールビス(ジ-2-アリルフェニルホスフェート)、レゾルシノール(ジ-2-メチル-4-アリルフェニルホスフェート)、ヒドロキノンビス(ジ-2-アリルフェニルホスフェート)、2,2'-ジアリルビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)等を挙げることができ、これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。

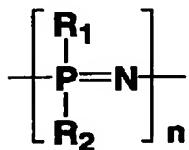
【0027】反応型置換基を有しないものとしては、例えば化学名としてレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシレニルホスフェート)、ヒドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ヒドロキノンビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジキシレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニルビス(ジフェニルホスフェート)、2,6-ナフタレンジオールビス(ジフェニルホスフェート)等、商品名としてCR-733S(大八化学社製)、CR-741(大八化学社製)、CR-747(大八化学社製)、PX-200(大八化学社製)、PX-201(大八化学社製)、PX-202(大八化学社製)、ファイロールフレックスRDP(登録商標、アクゾノーベル社製)、ファイロールフレック

スBDP（登録商標、アクゾノーベル社製）、レオフォスRDP（登録商標、FMC社製）、BPA-DP（登録商標、FMC社製）等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0028】ホスファゼンは下記化4で示される化合物である。

【0029】

【化4】



【0030】R₁、R₂は特に限定されないが、少なくとも1つはアリール基であることが望ましい。またホスファゼンの重合度nについては任意のものを用いることができ、異なるホスファゼンの共重合体を用いることもできる。本発明において(C)成分として用いられるホスファゼンについてもビニル基、アリル基、メタリル基、1-ブテニル基から選ばれる1種以上の置換基、好ましくはアリル基という反応型置換基を有するものと、それら反応型置換基を有しないものとに分けることができる。

【0031】反応型置換基を有するものについて具体的に示すと、例えばビス(2-アリルフェノキシ)ホスファゼン、ビス(2-メトキシ-4-アリルフェノキシ)ホスファゼン、フェノキシアリルホスファゼン等を挙げることができ、これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。反応型置換基を有しないものとしては、例えばジフェノキシホスファゼン、フェノキシイソプロポキシホスファゼン等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

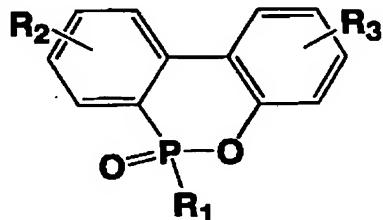
【0032】ホスホン酸エステルもビニル基、アリル基、メタリル基、1-ブテニル基から選ばれる1種以上の置換基、好ましくはアリル基という反応型置換基を有するものと、それら反応型置換基を有しないものとに分けることができる。反応型置換基を有するものについて具体的に示すと、例えばフェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル、フェニルホスホン酸ジメタリル、フェニルホスホン酸ビス(1-ブテニル)、フェニルホスホン酸ビス(2-アリルフェニル)、フェニルホスホン酸ビス(2-メトキシ-4-アリルフェニル)、メチルホスホン酸ビス(2-アリルフェニル)、アリルホスホン酸ジフェニル、アリルホスホン酸ジクレジル等を挙げることができ、これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。

【0033】反応型置換基を有しないものとしては、例えばフェニルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン

酸ジクレジル、フェニルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、メチルホスホン酸ジクレジル等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体は下記式(1)で表される化合物であり、(C)成分として用いられるのは、リン原子に結合している置換基R₁が水素原子、ヒドロキノニル基、ビニル基、アリル基、メタリル基、ブテニル等であり、また芳香環に結合している置換基R₂、R₃が水素原子もしくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基等のC₁～C₆の炭化水素基のものである。

【0034】

【化5】



... (1)

【0035】このような9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体についても、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-ブテニル基から選ばれる1種以上の置換基、好ましくはアリル基という反応型置換基を有するものと、それら反応型置換基を有しないものとに分けることができる。反応型置換基を有するものについて具体名を示すと、例えば9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(メタリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(1-ブテニルホスファ)フェナントレン-10-オキシド、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)(2,7-ジメチルフェナントレン)-10-オキシド、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)(1,3,6,8-テトラメチルフェナントレン)-10-オキシド、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)(6,8-ジ-tert-ブチルフェナントレン)-10-オキシド等を挙げることができ、これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。

【0036】反応型置換基を有しないものとしては、例えば化学名としては9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(ヒドロキノニルホスファ)フェナントレン-10-オキシド等を、商品名としては例えばHCA(三光社製)、HCA-HQ(三光社製)等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0037】以上の(C)成分のうち粉体として用いられるものについては、粉体表面は例えばメラミン樹脂、エポキシ樹脂等でコーティングされていてもよく、また粉体に不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等のキャリアーを加えペースト状にして用いてもよい。更にこれらの粉体に予め難燃助剤、発泡剤、色調調整剤等として例えばメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、エチレンジアミン、メラミンシアヌレート、メラム、メレム、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、低融点ガラス等が添加され、複合粒子になっていてもよい。

【0038】本発明において(C)成分としてより好ましく用いられるのは、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、赤リン、反応型置換基を有する芳香族系二量体型リン酸エステル、反応型置換基を有するホスファゼン、反応型置換基を有するホスホン酸エステル、反応型置換基を有する9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体である。

【0039】リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、赤リンはいずれも(A)成分並びに(B)成分に対し非相溶となるため、硬化後のガラス転移温度を低下させることなく難燃性を発現させることができる。反応型置換基を有する芳香族系二量体型リン酸エステル、反応型置換基を有するホスファゼン、反応型置換基を有するホスホン酸エステル、反応型置換基を有する9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体は、(B)成分として多官能性不飽和結合含有化合物を用いた場合、(B)成分と共に重合するため、やはり硬化後のガラス転移温度を低下させることなく難燃性を発現させることができる。

【0040】本発明において、(C)成分は[(A)+(B)]100重量部に対し、10~80重量部、好ましくは15~60重量部、より好ましくは20~50重量部の割合で添加する。(C)成分の添加量が[(A)+(B)]100重量部に対し10重量部未満の場合は十分な難燃性が発現せず、80重量部を超えた場合はワニスの粘度が上がりすぎてワニスへ基材を含浸できなくなる等の理由で、複合材料の製造が困難になる。また(C)成分の2種以上を組み合わせる場合は特に限定はなく、どのような組み合わせで用いることもできる。

【0041】また本発明の硬化性樹脂組成物には、上記(A)~(C)に加え、その用途に応じて所望の性能を付与する目的で、本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。このような充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、酸化チ

タン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等を挙げることができる。さらに、(A)成分及び(B)成分以外の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を1種あるいは2種以上配合することも可能である。

【0042】上記の(A)~(C)成分を混合する方法としては、3成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフランが単独であるいは2種以上を組み合わせて用いられる。本発明の硬化性樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて所望の形に成形してもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱溶融し好みの形に成形する加熱溶融法が用いられる。

【0043】本発明の硬化樹脂組成物は、以上に述べた硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤の種類によっても異なるが、80~300°C、より好ましくは120~250°Cの範囲で選ばれる。また時間は、1分~10時間程度、より好ましくは1分~5時間である。

【0044】本発明の硬化性樹脂組成物は、フィルム状として良好に使用することができる。このようなフィルムを製造する方法としては特に限定されることはないが、例えば(A)~(C)成分と必要に応じて他の成分を溶融もしくは溶媒中に均一に溶解または分散させ、PETフィルム等に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。また、この硬化性樹脂組成物は、後述する硬化複合材料と同様、金属箔及び/または金属板と張り合わせて用いることができる。

【0045】次に本発明の硬化性複合材料とその硬化体について説明する。本発明の硬化性複合材料は、本発明の硬化性樹脂組成物と基材からなることを特徴とする。ここで用いられる基材としては、ローピングクロス、クロス、チャップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の液晶繊維から得られる織布または不織布、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布、綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布、カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙一ガラス混織紙などの天然セルロース系布、ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルムなどがそれ単独で、あるいは2種以上併

せて用いられる。

【0046】このような基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5～90重量部、より好ましくは10～80重量部、さらに好ましくは20～70重量部である。基材の割合が5重量部より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また、基材の割合が90重量部より多くなると複合材料の誘電特性が劣り好ましくない。本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。このようなカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般的のものが使用できる。

【0047】本発明の複合材料を製造する方法としては、例えば、本発明の(A)～(C)成分と必要に応じて他の成分を前述の芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。また(A)～(C)成分を溶融して基材中に含浸してもよい。含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0048】本発明の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また、一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。

【0049】積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度80～300°C、圧力0.1～1000kg/cm²、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度150～250°C、圧力1～500kg/cm²、時間1分～5時間の範囲で行うことができる。

【0050】本発明の積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3～200μm、より好ましくは3～105μmの範囲である。本発明の積層体を製造する方法としては、例えば、上で説明した硬化性複合材料と、金属箔および/または金属

板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

【0051】金属箔の接着には接着剤を用いることができる。このような接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化性複合材料の場合と同様の条件で行うことができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂付き金属箔として使用することもできる。

【0052】本発明の樹脂付き金属箔とは本発明の硬化性樹脂組成物と金属箔より構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3～200μm、より好ましくは3～105μmの範囲である。本発明の樹脂付き銅箔を製造する方法としては特に限定されることなく、例えば(A)～(C)成分と必要に応じて他の成分を芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、金属箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。

【0053】塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0054】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態の例を実施例に基づき説明する。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

【0055】

【実施例1】30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、トリアリルソシアヌレート(日本化成社製)46部、GPPS(重量平均分子量27万)4部、PX-200(大八化学社製)30部、バーヘキシン25B(日本油脂社製)6部をトルエンに溶解もしくは分散させてワニスを作製し、これに目付107g/m²のガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオーブン中で乾燥させ硬化性複合材料を得た。

【0056】次に硬化後の厚さが約0.8mmとなるように上記硬化性複合材料を6枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔をおいて180°C、40kg/cm²で90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させた。ここで得られた積層体について、UL94規格に基づいて燃焼性試験を行った所、V-0となった。なおリン化合物として用いたPX-200についてTGA(島津製

作所製TGA-50型)を用いて窒素気流下、10°C/分の昇温速度で測定した10%質量減少温度は370°Cであった。

【0057】

【実施例2】<無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成>特公平7-37567号の参考例3に記載の方法により無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわちドラムブレンダーを用い、実施例1のポリフェニレンエーテル100重量部と無水マレイン酸2重量部、パーへキサ25B(日本油脂社製)1重量部を室温でドライブレンドした後、シリンドー温度300°C、スクリュー回転数230 rpmの条件下二軸押し出し機により押し出して無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。

【0058】<積層体の製造・評価>ポリフェニレンエーテルとして、上記無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを用いた他は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性の測定を行い、V-Oとなった。

【0059】

【実施例3】<アリル化ポリフェニレンエーテルの合成>特公平5-8931号の実施例5に記載の方法によりアリル化ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわち31の三つ口フラスコ中で、実施例1で用いたポリフェニレンエーテル20gを脱水蒸留したTHF 1000mlに溶解させ、窒素気流下でn-ブチルリチウム(1.55モル/1、ヘキサン溶液)108mlを加え、室温で1時間攪拌した。更に臭化アリル20gを加え30分攪拌した後、フラスコの内容物を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させた。単離後¹H NMRによりアリル基の置換率を求めたところ、24%であった。

【0060】<積層体の製造・評価>上記アリル化ポリフェニレンエーテル60部、トリアリルイソシアヌレート40部、GPPS(重量平均分子量27万)4部、PX-200(大八化学社製)30部、パーへキシン25B(日本油脂社製)6部をトルエンに溶解もしくは分散させてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性試験を行いV-Oの結果を得た。

【0061】

【実施例4~17】硬化性樹脂組成物の組成部数を表1~4の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性の測定を行い、表1~4に示す結果を得た。すなわち(C)成分として、10%質量減少温度が300°C以上500°C以下のリン化合物を用いることにより、どのような組成においても燃焼性試験結果はV-Oとなった。

【0062】

【実施例18】実施例1と同様にワニスを作製し、これを60°Cで3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を窒素気

流下、エアーオーブン中で180°C、90分間加熱して硬化体を得た。この硬化体の燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0063】

【実施例19】実施例1と同様にワニスを作製し、これをPETフィルム上に塗布し、60°Cで3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性フィルムを得た。この硬化性フィルムを窒素気流下、エアーオーブン中で180°C、90分間加熱して硬化フィルムを得た。この硬化フィルムの燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0064】

【実施例20】実施例1と同様にワニスを作製し、これを厚さ18μmの銅箔に樹脂層の厚さが50μmとなるようにバーコータで塗布し、その後エアーオーブン中で60°Cで3時間乾燥させ樹脂付き銅箔を作製した。次にこの樹脂付き銅箔を2枚重ね合わせ、180°C、40kg/cm²で90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させた。ここで得られた積層体の燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0065】

【実施例21~35】硬化性樹脂組成物の組成部数を表5~7の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、TMA(セイコー電子製TMA-10型)による積層体のガラス転移温度の測定並びに燃焼性試験を行い、表5~7に示す結果を得た。

【0066】

【実施例36】<フェニルホスホン酸ビス(2-アリルフェニル)の合成>500ml三つ口フラスコに脱水ピリジン(和光純薬製、特級)21.1g、2-アリルフェノール(和光純薬製、1級)35.8gを加え、氷浴中窒素気流下で攪拌しながらフェニルホスホン酸ジクロリド(和光純薬製、1級)26gを滴下ロートを用い、2時間かけて滴下した。それから室温で1時間攪拌した後、水1000mlを加えた。これから分液ロートを用い油層を抜き出し、減圧蒸留(1mmHg、230°C)によりフェニルホスホン酸ビス(2-アリルフェニル)約47gを得た。TGA(島津製作所社製、TGA-50型)を用い、窒素気流下で測定したこのものの10%質量減少温度は330°Cであった。

【0067】<積層体の製造・評価>30°C、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数η_{sp}/Cが0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、N,N'-(4,4'-メチレンジフェニレン)ジマレイミド(和光純薬製)30部、上記フェニルホスホン酸ビス(2-アリルフェニル)40部、パーへキシン25B(日本油脂社製)6部をトルエンに溶解もしくは分散させてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、TMA(セイコー電子製TMA-10型)により測定した積層体のガラス転移温度は170°C、燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0068】

【実施例37】<9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド(略称:HCA-アリル)の合成>環流冷却器付きの500m1三つ口フラスコに9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(三光社製、商品名:HCA)54.1g、臭化アリル(和光純薬製、特級)35g、メタノール(和光純薬製、特級)300g、トリエチルアミン(和光純薬製、特級)30gを加え、メタノールが穏やかに環流冷却器内を環流する程度まで加熱し、そのまま8時間反応させる。それからフラスコを室温まで冷却し、ロータリーエバポレーターを用いてメタノールを減圧留去した後、残査を減圧蒸留(0.1mmHg、140°C)し9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド(略称:HCA-アリル)約45gを得た。TGA(島津製作所社製、TGA-50型)を用い、窒素気流下で測定したこのものの10%質量減少温度は350°Cであった。

【0069】<積層体の製造・評価>30°C、0.5g/d1のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、トリアリルイソシアヌレート30部、上記HCA-アリル40部、バーエキシン25B(日本油脂社製)6部をトルエンに溶解もしくは分散させてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、TMA(セイコー電子製TMA-10型)により測定した積層体のガラス転移温度は175°C、燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0070】

【実施例38】実施例21と同様にワニスを作製し、これを60°Cで3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を窒素気流下、エアーオーブン中で180°C、90分間加熱して硬化体を得た。この硬化体についてTMA(セイコー

電子製TMA-10型)により測定したガラス転移温度は178°C、燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0071】

【実施例39】実施例21と同様にワニスを作製し、これをPETフィルム上に塗布し、60°Cで3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性フィルムを得た。この硬化性フィルムを窒素気流下、エアーオーブン中で180°C、90分間加熱して硬化フィルムを得た。この硬化フィルムについてTMA(セイコー電子製TMA-10型)により測定したガラス転移温度は182°C、燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0072】

【実施例40】実施例21と同様にワニスを作製し、これを厚さ18μmの銅箔に樹脂層の厚さが50μmとなるようにバーコータで塗布し、その後エアーオーブン中で60°Cで3時間乾燥させ樹脂付き銅箔を作製した。次にこの樹脂付き銅箔を2枚重ね合わせ、180°C、40kg/cm²で90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させた。ここで得られた積層体についてTMA(セイコー電子製TMA-10型)により測定したガラス転移温度は180°C、燃焼性試験結果はV-Oであった。

【0073】以上、実施例21~40においては、

(C)成分としてリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、赤リン、反応型置換基(アリル基)を有するホスホン酸エステル、反応型置換基(アリル基)を有する9、10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)フェナントレン-10-オキシドからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることにより、どのような組成においても積層体のガラス転移温度(TMA法)を150°C以下に低下させずに、燃焼性試験でV-Oとなった。実施例1~40の結果を表1~8にまとめて示す。

【0074】

【表1】

実施例No.	1	2	3	4	5
ポリフェニレンエーテル	50				
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		50		55	66
アリル化ポリフェニレンエーテル			60		
トリアリルイソシアヌレート ¹⁾	46	46	40	45	30
GPPS ²⁾	4	4	4		4
PH25B ³⁾	6	6	6	6	
PBP ⁴⁾					2
SEBS ⁵⁾				10	
シリカ ⁶⁾				42	
PX-200 ⁷⁾	30	30	30	30	20
燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

1) 日本化成(株) 製 トリアリルイソシアヌレート
 2) 重量平均分子量 27万 ポリスチレン
 3) 日本油脂(株) 製 パーへキシン25B
 4) 日本油脂(株) 製 パーブチルP
 5) 旭化成工業(株) 製 タフテックH1041
 6) 龍森(株) 製 ヒューズレックスE-2
 7) 大八化学(株) 製 芳香族系二量体型リソウ酸エステル
 (10%質量減少温度 370°C)

【0075】

【表2】

実施例No.	6	7	8	9	10
ポリフェニレンエーテル	30			30	30
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		30	30		
トリアリルイソシアヌレート	10	10		10	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	20	20	20	20	20
ノボラック型エポキシ樹脂	20	20	20	20	20
フェノール樹脂	20	20	20	20	20
イミダゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PH25B	2	2		2	
MPP-A ⁸⁾					20
PX-200	40	40	40	40	20
燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

8) 三和ケミカル(株) 製 ポリリソウ酸メラミン
 (10%質量減少温度 360°C)

【0076】

【表3】

実施例No.	11	12	13	14	15
ポリフェニレンエーテル	50		50	50	50
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		50			
トリアリルイソシアヌレート	46	46	46	46	46
GPPS	4	4	4	4	4
PH25B	6	6	6	6	6
ファイロールフレックスBDP ⁹⁾	30	30			
CR-747 ¹⁰⁾			30		
レオフォスRDP ¹¹⁾				30	10
MPP-A					20
燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

9) アクゾノーベル(株) 製 芳香族系二量体型リソウ酸エステル
 (10%質量減少温度 380°C)
 10) 大八化学(株) 製 芳香族系二量体型リソウ酸エステル
 (10%質量減少温度 390°C)
 11) FMC(株) 製 芳香族系二量体型リソウ酸エステル
 (10%質量減少温度 330°C)

【0077】

【表4】

実施例No.	16	17	18	19	20
ポリフェニレンエーテル	90		50	50	50
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		10			
トリアリルイソシアヌレート	10	90	46	46	46
GPPS			4	4	4
PH25B	3	10	6	6	6
PX-200	20	50	30	30	30
燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0078】

【表5】

実施例No.	21	22	23	24	25
ポリフェニレンエーテル	50			55	66
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		50			
アリル化ポリフェニレンエーテル			60		
トリアリルイソシアヌレート	46	46	40	45	30
GPPS	4	4	4		4
PH25B	6	6	6	6	
PBP					2
SEBS				10	
シリカ				42	
MPP-A	30	30	30	30	20
ガラス転移温度 (TMA法、℃)	180	176	174	183	166
燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0079】

【表6】

実施例No.	26	27	28	29	30
ポリフェニレンエーテル	30		30	30	
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		30			30
トリアリルイソシアヌレート	10	10		10	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	20	20	20	20	20
ノボラック型エポキシ樹脂	20	20	20	20	20
フェノール樹脂	20	20	20	20	20
イミダゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PH25B	2	2		2	
MPP-A	40	40	40	40	40
ガラス転移温度 (TMA法、℃)	165	163	155	166	153
燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0080】

【表7】

実施例No.	31	32	33	34	35
ポリフェニレンエーテル	50		50	50	50
無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル		50			
トリアリルイソシアヌレート	46	46	46	46	46
GPPS	4	4	4	4	4
PH25B	6	6	6	6	6
スミセーフP ¹²⁾	30	30			
スミセーフPM ¹³⁾			30		
ファイロールMP ¹⁴⁾				30	
ヒシガードTP-10 ¹⁵⁾					20
ガラス転移温度 (TMA法、℃)	182	184	178	182	181
燃焼性試験 (UL94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

12) 住友化学(株) 製 ポリリン酸アンモニウム

(10%質量減少温度 450℃)

13) 住友化学(株) 製 耐水型ポリリン酸アンモニウム

(10%質量減少温度 440℃)

14) アクゾノーベル(株) 製 リン酸メラミン

(10%質量減少温度 360℃)

15) 日本化学工業(株) 製 表面被覆赤リン

(10%質量減少温度 410℃)

【0081】

【表8】

実施例No.	36	37	38	39	40
ポリフェニレンエーテル			50	50	50
無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル	50	50			
トリアリルイソシアヌレート		30	46	46	46
GPPS			4	4	4
PH25B	6	6	6	6	6
ビスマレイミド	30				
フェニルホスホン酸ビス(2-アリルフェニル)	40				
HCA-アリル		40			
MPP-A			30	30	30
ガラス転移温度 (TMA法、℃)	170	175	178	182	180
燃焼性試験 (UL94) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0082】

【比較例1】PX-200(大八化学社製)の代わりに同部数のTPP(大八化学社製)を用いた以外は実施例1と同様に積層体を作製し、燃焼性試験を行ったところ、V-1となつた。

【0083】

【比較例2～7】硬化性樹脂組成物の組成部数を表9～10に示すように変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性試験を行い、表9～10に示す結果を得た。すなわちリン化合物でも10%質量減少温度が300℃以上500℃以下でない場合、どのような組成でもV-0にならなかつた(比較例2～5)。また10%質量減少温度が300℃以上500℃以下であつても、リン化合物でない場合はV-0にならなかつた(比較例6～7)。

【0084】

【比較例8】PX-200(大八化学社製)の代わりに同部数のTPP(大八化学社製)を用いた以外は実施例18と同様に硬化体を作製し、燃焼性試験を行つた所、V-1となつた。

【0085】

【比較例9】PX-200(大八化学社製)の代わりに同部数のTPP(大八化学社製)を用いた以外は実施例19と同様に硬化フィルムを作製し、燃焼性試験を行つたところ、V-1となつた。

【0086】

【比較例10】PX-200(大八化学社製)の代わりに同部数のTPP(大八化学社製)を用いた以外は実施例20と同様に積層体を作製し、燃焼性試験を行つたところ、V-1となつた。

【0087】

【比較例11】PX-200(大八化学社製)の仕込み部数を5部に変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製し、燃焼性試験を行つたところ、燃焼した。

【0088】

【比較例12～17】硬化性樹脂組成物の組成部数を表11～12に示すように変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性試験を行い、表11～12に示す結果を得た。すなわち10%質量減少温度が300℃以上500℃以下のリン化合物を用いても、添加部数が

〔(A)+(B)〕100重量部に対し10部未満の場合、どのような組成でもV-Oにならなかった(比較例12~15)。

【0089】また同様に80部を超えた場合、ワニス粘度が高くなりすぎて基材が含浸できなかった(比較例16~17)。

【0090】

【比較例18】PX-200(大八化学社製)の添加部数を5部に変えた以外は実施例18と同様に硬化体を作製し、燃焼性試験を行ったところ、燃焼した。

【0091】

【比較例19】PX-200(大八化学社製)の添加部数を5部に変えた以外は実施例19と同様に硬化フィルムを作製し、燃焼性試験を行ったところ、燃焼した。

【0092】

【比較例20】PX-200(大八化学社製)の添加部数を5部に変えた以外は実施例20と同様に積層体を作製し、燃焼性試験を行ったところ、燃焼した。以上比較例1~20の結果を表9~12にまとめて示す。

【0093】

【表9】

比較例No.	1	2	3	4	5
ポリフェニレンエーテル	50			55	66
無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル		50	50		
トリアリルイソシアヌレート	46	46	40	45	30
GPPS	4	4	4		4
PH25B	6	6	6	8	
PBP					2
SEBS				10	
シリカ				42	
TPP ¹⁶⁾	30	30		30	20
AlPO ¹⁷⁾			30		
燃焼性試験(UL94)結果	V-1	V-1	HB	V-1	V-1

16) 大八化学(株)製 トリフォニルホスフェート

(10%質量減少温度 230℃)

17) 日揮ユニバーサル(株)製 アルミノホスフェート

(10%質量減少温度 850℃)

【0094】

【表10】

比較例No.	6	7	8	9	10
ポリフェニレンエーテル			50	50	50
無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル	50	50			
トリアリルイソシアヌレート	50	50	46	46	46
GPPS			4	4	4
PH25B	6	6	6	6	6
TPP			30	30	30
キスマ5B ¹⁸⁾	30				
ファイロールMC ¹⁹⁾		30			
燃焼性試験(UL94)結果	HB	燃焼	V-1	V-1	V-1

18) 協和化学(株)製 水酸化マグネシウム

(10%質量減少温度 370℃)

19) アクゾノーベル(株)製 シアヌル酸メラミン

(10%質量減少温度 400℃)

【0095】

【表11】

比較例No.	11	12	13	14	15
ポリフェニレンエーテル	50			55	66
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル		50	50		
トリアリルイソシアヌレート	46	46	46	45	30
GPPS	4	4	4		4
PH25B	6	6	6	6	
PBP					2
SEBS				10	
シリカ				42	
PX-200	5	5		5	5
MPP-A			5		
燃焼性試験 (UL 94) 結果	燃焼	燃焼	燃焼	燃焼	燃焼

【0096】

【表12】

比較例No.	16	17	18	19	20
ポリフェニレンエーテル			50	50	50
無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル	50	50			
トリアリルイソシアヌレート	50	50	46	46	46
GPPS			4	4	4
PH25B	6	6	6	6	6
PX-200	85		5	5	5
MPP-A		85			
燃焼性試験 (UL 94) 結果	*	*	燃焼	燃焼	燃焼

* : ワニス粘度が高すぎて含浸できなかった。

【0097】

【発明の効果】本発明により、ハロゲンフリーで十分な難燃性（例えばUL 94試験でV-0）が付与された硬

化性樹脂組成物を提供することができる。更に特定の難燃剤を用いることにより、硬化体のガラス転移温度を低下させることなく難燃性を付与することができる。